

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-326879

(43)Date of publication of application : 12.11.2002

---

(51)Int.Cl.

C04B 38/06

B01D 39/20

B28B 3/26

---

(21)Application number : 2002-012774 (71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 22.01.2002 (72)Inventor : NOGUCHI YASUSHI  
NISHI HIDEAKI  
SUENOBU HIROYUKI

---

(30)Priority

Priority number : 2001057111 Priority date : 01.03.2001 Priority country : JP

---

### (54) METHOD OF MANUFACTURING CERAMIC STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a porous ceramic structure capable of obtaining a ceramic structure with a high pore ratio without using much inflammable powder.

SOLUTION: The porous ceramics structure is obtained by mixing ceramic raw material, foamed resin which is already foamed, and forming assistant if necessary, thereafter forming a compact, and finally firing the compact.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the ceramic structure characterized by obtaining the porous ceramic structure by calcinating a ceramic raw material, foaming resin [ finishing / foaming ], and the Plastic solid that mixed the shaping assistant when requiring, and that carried out postforming, acquired the Plastic solid and was subsequently acquired.

[Claim 2] The manufacture approach of the ceramic structure characterized by obtaining the porous ceramic structure by calcinating the Plastic solid which mixed a ceramic raw material, foaming resin [ finishing / foaming ], and a plasticizer, considered as the plasticity plastic matter, subsequently carried out extrusion molding of this plasticity plastic matter, acquired the Plastic solid, and was subsequently acquired.

[Claim 3] The manufacture approach of the ceramic structure according to claim 2 that the ceramic structure is the honeycomb mold structure.

[Claim 4] The manufacture approach of the ceramic structure according to claim 2 or 3 which is the filter of the honeycomb mold which the ceramic structure has two or more through tubes which carry out opening to an emission close side edge side and an emission appearance side edge side, and comes to close these two or more through tubes in a both-ends surface part alternately.

[Claim 5] The manufacture approach of the ceramic structure given in any 1 term of claims 1-4 which the ceramic structure consists of considering cordierite, silicon carbide (SiC) and/or silicon carbide (SiC), and metal silicon (Si) as a principal component.

[Claim 6] The manufacture approach of the ceramic structure given in any 1 term of claims 2-5 whose appearance Young's modulus at the time of fabricating a plasticity plastic matter with a vacuum kneading machine on a 25mm phix30mm (die length) solid cylinder object, and compressing it by 1 mm/s is 1.5 or more MPas and 3.0 MPas or less.

[Claim 7] The manufacture approach of the ceramic structure given in any 1 term of claims 2-6 which carry out extrusion molding of the plasticity plastic matter to a lengthwise direction from a top to the bottom.

[Claim 8] The manufacture approach of the ceramic structure given in any 1 term of claims 1-7 whose additions of foaming resin are 0.5 - 10wt%.

[Claim 9] The manufacture approach of the ceramic structure given in any 1 term of claims 1-8 whose additions of foaming resin are 1 - 5wt%.

[Claim 10] The manufacture approach of the ceramic structure given in any 1 term of claims 1-9 whose pitch diameters of foaming resin are 2-200 micrometers.

[Claim 11] The manufacture approach of the ceramic structure given in any 1 term of claims 1-10 whose \*\*\*\* thickness of foaming resin is 0.01-1.0 micrometers.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the ceramic structure which can obtain the ceramic structure with high porosity, without using inflammable powder so much by mixing the manufacture approach of the porous ceramic structure, and foaming resin [ finishing / foaming in a ceramic raw material / especially ].

[0002]

[Description of the Prior Art] By carrying out postforming and calcinating from the former, the Plastic solid for which inflammable powder, such as carbon, wheat flour, and resin, was mixed with the ceramic raw material and which was subsequently acquired, inflammable powder is burned off and the method of manufacturing the porous ceramic structure is learned. However, according to this manufacture approach, when inflammable powder was mixed so much in a ceramic raw material, there was a problem that a crack occurred in the ceramic structure at the time of baking.

[0003] Moreover, the manufacture approach of the porous cordierite honeycomb structure object using the organic blowing agent to which it foams below 100 degrees C is indicated by JP,9-77573,A. However, by this approach, in order to make an organic blowing agent foam, it needed to heat, and when a Plastic solid deformed at the time of foaming of an organic blowing agent or a plastic matter with the high viscosity which can carry out extrusion molding was used, there was a problem of being unable to form pore.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the place which this invention is made in view of the above-mentioned conventional problem, and is made into the purpose is to offer the manufacture approach of the porous ceramic structure which can obtain the ceramic structure with high porosity, without using inflammable powder so much.

[0005]

[Means for Solving the Problem] That is, according to this invention, the manufacture approach of the ceramic structure characterized by obtaining the porous ceramic structure is offered by calcinating a ceramic raw material, foaming resin [ finishing / foaming ], and the Plastic solid that mixed the shaping assistant when requiring and that carried out postforming, acquired the Plastic solid and was subsequently acquired.

[0006] Moreover, the manufacture approach of the ceramic structure characterized by obtaining the porous ceramic structure is offered by calcinating the Plastic solid which mixed a ceramic raw material, foaming resin [ finishing / foaming ], and a plasticizer, considered as the plasticity plastic matter, subsequently carried out extrusion molding of this plasticity plastic matter, acquired the Plastic solid, and was subsequently acquired according to this invention.

[0007] In this invention, as for the ceramic structure obtained, it is desirable that it is the honeycomb mold structure, and especially, as the ceramic structure, it has two or more through tubes which carry out opening to an emission close side edge side and an emission appearance side edge side, and can be used as the filter of the honeycomb mold which comes to close these two or more through tubes in a both-ends surface part alternately.

[0008] Moreover, it is desirable to constitute the ceramic structure considering cordierite, silicon carbide (SiC) and/or silicon carbide (SiC), and metal silicon (Si) as a principal component.

[0009] In this invention, foaming resin is not crushed, but forming so that the appearance Young's modulus at the time of fabricating the plasticity plastic matter with a vacuum kneading machine on a 25mm phix30mm (die length) solid cylinder object, and compressing it by 1 mm/s as hardness of a plasticity plastic matter may be set to 3.0 or less MPas can form pore in a request, and it is desirable. Deformation according that they are less than 1.5 MPas to a self-weight cannot become large at the time of shaping, and a good Plastic solid cannot be acquired. Moreover, when it is going to obtain a major-diameter article in this invention, it is desirable to carry out extrusion molding of the plasticity plastic matter to a lengthwise direction from a top to the bottom.

[0010] It is desirable that the addition of foaming resin is 0.5 - 10wt% in this invention, and 1 - 5wt% is still more desirable. Moreover, it is desirable that it is 2-200 micrometers as a pitch diameter of foaming resin, and, as for the \*\*\*\* thickness of foaming resin, it is desirable that it is 0.01-1.0 micrometers.

[0011]

[Embodiment of the Invention] As described above, this invention is characterized [ fundamental ] by obtaining the porous ceramic structure by calcinating the Plastic solid which mixed, fabricated and obtained foaming resin [ finishing / foaming ] in the ceramic raw material. In this invention, since a foaming agent is not mixed in a ceramic raw material like before but foaming resin [ finishing / foaming ] is mixed, there is no deformation of a Plastic solid, without a lot of inflammable powder, extrusion molding also of the \*\* can be carried out and it can form predetermined pore in the structure.

[0012] Hereafter, although this invention is further explained to a detail based on the gestalt of the operation, this invention is not limited to the gestalt of these operations. In this invention, foaming resin [ finishing / foaming in a ceramic raw material ] is mixed. That is, conventionally, it is not a well-known foaming agent and the foaming resin which already foams and has air bubbles inside (expanding) is mixed in a ceramic raw material.

[0013] When the hardness of the mixture which mixes foaming resin [ finishing / foaming ] in a ceramic raw material, and is formed in it, especially the hardness of a plasticity plastic matter are larger than predetermined, foaming resin is crushed and it becomes impossible to form pore in this invention at the time of shaping of the time of clay mixing, extrusion, etc. at the time of kneading of mixture (plasticity plastic matter). Then, it is desirable to form so that the appearance Young's modulus at the time of fabricating the plasticity plastic matter with a vacuum kneading machine on a 25mm phix30mm (die length) solid cylinder object, and compressing it by 1 mm/s as hardness of a plasticity plastic matter in this invention may be set to 3.0 or less MPas, and it is still more desirable to form so that it may be set to 2.5 or less MPas. When appearance Young's modulus is larger than 3.0MPa(s) (i.e., when a plasticity plastic matter is harder than predetermined), kneading, clay mixing, and/or the pressure applied to a plastic matter at the time of shaping become large, foaming resin is crushed, and it becomes impossible to form pore.

[0014] Moreover, when appearance Young's modulus is smaller than 1.5MPa(s) (i.e., when a plasticity plastic matter is softer than predetermined), \*\*\*\*\* of a Plastic solid will not be enough and will deform with a self-weight.

[0015] In this invention, as for the addition of foaming resin, it is desirable that it is 0.5 - 10wt% of the whole (or plasticity plastic matter) mixture, and it is still more desirable. [ 1 - 5wt% of ] Since the ostomy effectiveness is not enough and foaming resin is not crushed by the pressure when the addition of foaming resin is less than [ 0.5wt% ], when appearance Young's modulus of a plasticity plastic matter is set to 3.0 or less MPas, firmness is not enough, and when a honeycomb Plastic solid is extruded, it will deform with a self-weight. When there are more additions of foaming resin than 10wt(s)%, it does not become a plastic matter and cannot fabricate. this invention -- like -- foaming resin -- more than 0.5wt% -- the case where it adds -- foaming resin -- a Plastic solid -- light -- becoming -- the appearance Young's modulus of a plastic matter -- 3.0 or less MPas -- even if -- deformation by self-weight can be suppressed.

[0016] Moreover, the pitch diameter of the foaming resin used for this invention has the desirable range of 2-200 micrometers, and its 10-100 micrometers are still more desirable. It is because foaming resin enters the opening between ceramic raw materials and the effectiveness of the pore formation in the ceramic structure becomes small, when the pitch diameter of foaming resin is

smaller than 2 micrometers. Moreover, when the pitch diameter of foaming resin is larger than 200 micrometers, the reinforcement of foaming resin becomes weak, foaming resin will tend to be crushed at the time of kneading, clay mixing, and/or shaping, and the effectiveness of pore formation will become small.

[0017] the husks of foaming resin -- wall thickness -- \*\* -- if it carries out, it is desirable that it is 0.01-1.0 micrometers, and it is still more desirable that it is 0.1-0.5 micrometers. Foaming resin will tend to be crushed as the \*\*\*\* thickness of foaming resin is less than 0.01 micrometers, and the effectiveness of pore formation will become small. On the other hand, since resin weight becomes large when the \*\*\*\* thickness of foaming resin is larger than 1.0 micrometers, in case a Plastic solid is calcinated, there is a problem of being easy to generate a crack.

[0018] As the quality of the material of the foaming resin used in this invention, i.e., the quality of the material of \*\*\*\* of foaming resin, since it is not crushed by kneading, clay mixing, and/or the pressure at the time of shaping, that supple is desirable, for example, copolymerization objects, such as a vinylidene chloride and acrylic nitril, are desirable.

[0019] In addition, although resin powder, such as graphite, polyethylene terephthalate (PET), and a polymethyl methacrylate (PMMA), etc. and shaping assistants (binder), such as methyl cellulose, can be added to mixture (plasticity plastic matter) as ostomy material in addition to foaming resin, in order to suppress generating of the crack at the time of baking, it is desirable [ the addition of the organic substance, such as resin and a binder, ] to make it less than [ 20wt% ] in total.

[0020] If it is the structure of a honeycomb mold which has the structure which \*\*\*\*\*(ed) alternately two or more through tubes which carry out opening to an emission close side edge side and an exhaust gas discharge side edge side as the ceramic structure obtained by this invention in the both-ends surface part, it can use suitably as an exhaust gas filter. There may not be especially a limit about the configuration of a honeycomb mold filter, for example, any, such as a configuration where the side face of the cylinder of a perfect circle or an ellipse, the prisms whose configurations of an end face are the polygons of a trigonum, a rectangular head, etc., these cylinders, and a prism curved into the character of \*\*, are sufficient as the configuration of an end face. Moreover, there may not be especially a limit about the configuration of a through tube, either, for example, any, such as polygons, such as a rectangular head and eight angles, a perfect circle, and an ellipse, are sufficient as a cross-section configuration. As a cel consistency of a filter, from the point of the pressure loss of exhaust gas, two or more 200 cels / in are desirable, and the range of 250 - 400 cel / in<sup>2</sup> is still more desirable.

[0021] Although it is not limited, but any class can be used especially as a principal component of the ceramic structure if it is the quality of the ceramics, it is desirable to use cordierite, silicon carbide (SiC) and/or silicon carbide (SiC), and metal silicon (Si) as a principal component. As cordierite, any, such as orientation, non-orientation, alpha crystalline substance, and beta crystalline substance, are sufficient. As silicon carbide, any, such as alpha crystalline substance and beta crystalline substance, are sufficient.

[0022] Moreover, other components, such as a mullite, zircon, aluminum titanate, clay bond silicon carbide, a zirconia, a spinel, an indialite, Safi Lynn, corundum, and a titania, may be contained.

[0023] In this invention, foaming resin is mixed and fabricated to the above-mentioned ceramic raw material. Although which a well-known approach is sufficient as the shaping approach, in order to produce more efficiently and to raise the effectiveness of foaming resin, it is desirable to knead and to form a plasticity plastic matter after throwing in a binder, foaming resin, a plasticizer, and water. Subsequently, although fabricated using a plasticity plastic matter, as for shaping, it is desirable to carry out by the extrusion method at the point which can perform an extrusion method, an injection-molding method, a press-forming method, and a ceramic raw material by the approach of forming the through tube after shaping in the shape of a cylinder etc., is made to carry out orientation of the cordierite crystal for example while continuous molding is easy especially, and is made to low-fever expansibility. As an extrusion method, in order to suppress the deformation after shaping, vertical push shaping extruded to a lengthwise direction from a top to the bottom is desirable. When mold goods-ed are minor diameter articles, horizontal push shaping extruded in a longitudinal direction is possible, but when mold goods-ed are major-diameter articles, in order to inhibit the deformation after shaping, vertical push shaping extruded to a lengthwise direction from a top to the bottom is

desirable.

[0024] Subsequently, hot air drying, microwave desiccation, dielectric drying, reduced pressure drying, a vacuum drying, freeze drying, etc. can perform desiccation of a generation form, and it is desirable quick and to perform the whole at the desiccation process which is the point which can be dried to homogeneity and combined hot air drying, microwave desiccation, or dielectric drying especially.

[0025] It is desirable to calcinate at the temperature of 1410-1440 degrees C under an atmospheric-air ambient atmosphere finally, when a ceramic raw material usually uses cordierite as a principal component although baking of a desiccation Plastic solid is based also on the magnitude of a desiccation Plastic solid. Moreover, when a ceramic raw material uses SiC as a principal component, in order to prevent oxidation of SiC, it calcinates under non-oxidizing atmospheres, such as N<sub>2</sub> and Ar. As a burning temperature, when combining SiC with silicon nitride etc., it is the temperature which silicon nitride powder softens, and it is desirable to calcinate at the temperature of 1550-2000 degrees C. To combine SiC particles by the recrystallizing method, it is required to calcinate at the temperature of at least 1800 degrees C or more. Furthermore, when a ceramic raw material uses SiC and Si as a principal component, it is desirable under non-oxidizing atmospheres, such as N<sub>2</sub> and Ar, to calcinate at the temperature of 1400-1800 degrees C. In addition, a desiccation process and a baking process may be performed continuously.

[0026]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely.

[0027] (Example 1) acrylic with pitch-diameter [ finishing / foaming / carry out weighing capacity of the cordierite-ized raw material which consists of talc a kaolin, an alumina, an aluminum hydroxide, and a silica so that it may become a cordierite presentation, and / of 50 micrometers ], and a \*\*\*\* thickness of 0.2 micrometers nitril [ copolymerization object foaming resin 2.5wt% of ], and graphite powder 10wt%, and methyl cellulose 5wt%, and surfactant 0.5wt%, and water -- in addition, it kneaded by the kneader and the plasticity plastic matter was obtained. The cylinder-like plastic matter was fabricated through this to the vacuum kneading machine. It was 2.3MPa when the appearance Young's modulus at the time of hollowing a 25mm phi x 30mm (die length) solid cylinder object, and compressing it by 1 mm/s by the autograph (Shimadzu make) from this cylinder-like plastic matter was measured.

[0028] Subsequently, extrusion molding of the honeycomb of 300 micrometers in outer-diameter phi 300mm and septum thickness and number 300-/in<sup>2</sup> of cels was carried out for the cylinder-like plastic matter fabricated with the vacuum kneading machine to the lengthwise direction from a top to the bottom with the ram type extruding press machine. Next, the acquired Plastic solid was dried, it cut in die length of 350mm, and the both-ends surface part was alternately closed in the shape of a hound's-tooth check with the paste of a cordierite-ized raw material. This was calcinated at the schedule of 150 hours, and 1420 degrees C of maximum temperatures with the periodic kiln combustion furnace. Consequently, the honeycomb mold filter of the good nature baking object of cordierite was obtained, without a crack occurring in baking. For porosity, the average pore diameter was [ the coefficient of thermal expansion of 35 micrometers and the direction of extrusion of the material property of a baking object ]  $0.8 \times 10^{-6}$ /degree C 68%. The above-mentioned result is shown in Table 1.

[0029] (Examples 2-4) The plasticity plastic matter was created like the example 1, and the appearance Young's modulus created the cylinder-like plastic matter which changed as shown in Table 1. this -- an example 1 -- the same -- carrying out -- a honeycomb -- extrusion molding -- it calcinated and the baking object was acquired. The porosity, average pore diameter, and coefficient of thermal expansion of the acquired baking object are shown in Table 1.

[0030] (Example 5) Except having made the addition of foaming resin into 5.0wt(s)%, the plasticity plastic matter was created like the example 1, and the appearance Young's modulus created the cylinder-like plastic matter which changed as shown in Table 1. this -- an example 1 -- the same -- carrying out -- a honeycomb -- extrusion molding -- it calcinated and the baking object was acquired. The porosity, average pore diameter, and coefficient of thermal expansion of the acquired baking object are shown in Table 1.

[0031] (Example 6) Except having made the graphite powder addition into 0wt%, and having made

the addition of foaming resin into 10.0wt(s)%, the plasticity plastic matter was created like the example 1, and the appearance Young's modulus created the cylinder-like plastic matter which changed as shown in Table 1. this -- an example 1 -- the same -- carrying out -- a honeycomb -- extrusion molding -- it calcinated and the baking object was acquired. The porosity, average pore diameter, and coefficient of thermal expansion of the acquired baking object are shown in Table 1. [0032] (Example 7) a graphite powder addition -- the addition of 15wt(s)% and foaming resin -- 0.5wt(s)% -- carrying out -- further -- PET powder -- 5wt(s)% and PMMA resin powder -- 5wt(s)% -- except having added, the plasticity plastic matter was created like the example 1, and the appearance Young's modulus created the cylinder-like plastic matter which changed as shown in Table 1. this -- an example 1 -- the same -- carrying out -- a honeycomb -- extrusion molding -- it calcinated and the baking object was acquired. The porosity, average pore diameter, and coefficient of thermal expansion of the acquired baking object are shown in Table 1.

[0033] (Example 8) the addition of foaming resin -- 1.0wt(s)% -- carrying out -- further -- PET powder -- 5wt(s)% and PMMA resin powder -- 5wt(s)% -- except having added, the plasticity plastic matter was created like the example 1, and the appearance Young's modulus created the cylinder-like plastic matter which changed as shown in Table 1. this -- an example 1 -- the same -- carrying out -- a honeycomb -- extrusion molding -- it calcinated and the baking object was acquired. The porosity, average pore diameter, and coefficient of thermal expansion of the acquired baking object are shown in Table 1.

[0034] (Example 9) SiC powder 80wt% and Si powder 20wt% were used as the ceramic raw material, hydroxypropyl-methylcellulose 8.0wt%, copolymerization object foaming resin 2.0wt% of acrylic nitril with a pitch diameter [ finishing / foaming / of 50 micrometers ] and a \*\*\*\* thickness of 0.2 micrometers and water were added surfactant 0.5wt% to this, it kneaded by the kneader to it, and the plasticity plastic matter was obtained. The cylinder-like plastic matter was fabricated through this to the vacuum kneading machine. It was 2.2MPa when the appearance Young's modulus at the time of hollowing a 25mm phix30mm (die length) solid cylinder object, and compressing it by 1 mm/s by the autograph from this cylinder-like plastic matter was measured.

[0035] Subsequently, extrusion molding of the honeycomb of 300 micrometers in \*\*60mm (a cross section is 60mmx60mm) and septum thickness and number 300-/in2 of cels was carried out for the cylinder-like plastic matter fabricated with the vacuum kneading machine to the longitudinal direction with the ram type extruding press machine. Next, the acquired Plastic solid was dried, and it cut in die length of 200mm, and closed alternately in the shape of a hound's-tooth check with a paste (SiC powder 80wt% and Si powder 20wt%). At the ambient atmosphere furnace, an oxidizing atmosphere and 400 degrees C or more are argon atmosphere to 400 degrees C, and this was calcinated at the schedule of 50 hours, and 1450 degrees C of maximum temperatures. Consequently, the honeycomb mold filter of the good quality of Si joint SiC was obtained, without a crack occurring in baking. For porosity, the average pore diameter was [ the coefficient of thermal expansion of 15 micrometers and the direction of extrusion of the material property of a baking object ]  $4.2 \times 10^{-6}$ /degree C 58%.

[0036] (Example 10) With a pitch diameter of 10 micrometers SiC powder 80wt% and with a pitch diameter of 1 micrometer SiC powder 20wt% were used as the ceramic raw material, hydroxypropyl-methylcellulose 8.0wt%, copolymerization object foaming resin 2.0wt% of acrylic nitril with a pitch diameter [ finishing / foaming / of 50 micrometers ] and a \*\*\*\* thickness of 0.2 micrometers and water were added surfactant 0.5wt% to this, it kneaded by the kneader to it, and the plasticity plastic matter was obtained. The cylinder-like plastic matter was fabricated through this to the vacuum kneading machine. It was 2.1MPa when the appearance Young's modulus at the time of hollowing a 25mm phix30mm (die length) solid cylinder object, and compressing it by 1 mm/s by the autograph from this cylinder-like plastic matter was measured.

[0037] Subsequently, extrusion molding of the honeycomb of 300 micrometers in \*\*40mm (a cross section is 40mmx40mm) and septum thickness and number 300-/in2 of cels was carried out for the cylinder-like plastic matter fabricated with the vacuum kneading machine to the longitudinal direction with the ram type extruding press machine. Next, the acquired Plastic solid was dried, and it cut in die length of 200mm, and closed alternately in the shape of a hound's-tooth check with the paste of SiC powder. At the ambient atmosphere furnace, an oxidizing atmosphere and 400 degrees



C or more are argon atmosphere to 400 degrees C, and this was calcinated at the schedule of 50 hours, and 2200 degrees C of maximum temperatures. Consequently, the honeycomb mold filter of the good quality of SiC was obtained, without a crack occurring in baking. For porosity, the average pore diameter was [ the coefficient of thermal expansion of 10 micrometers and the direction of extrusion of the material property of a baking object ]  $4.5 \times 10^{-6}$ /degree C 59%.

[0038] (Example 1 of a comparison) As ostomy material, PET powder 15wt%, in the same cordierite-ized raw material as an example 1, PMMA resin powder 20wt% was added, and surfactant 0.7wt% and water were added methyl cellulose 7wt%, it kneaded by the kneader, and the plasticity plastic matter was obtained graphite powder 25wt% in it. The subsequent process produced the honeycomb mold filter of the quality of cordierite like the example 1.

[0039] When calcinated on the same baking conditions as an example 1, the crack went into the filter by baking and the perfect filter was not obtained. For porosity, the average pore diameter was [ the coefficient of thermal expansion of 20 micrometers and the direction of extrusion of the material property of a baking object ]  $1.0 \times 10^{-6}$ /degree C 67%.

[0040] (Example 2 of a comparison) By the same weight ratio, only amount of water decreased the same raw material as an example 1, foaming resin, a binder, etc., they were kneaded, and the cylinder-like plastic matter was fabricated with the vacuum kneading machine. It was 3.2MPa when the appearance Young's modulus at the time of hollowing a 25mm phix30mm (die length) solid cylinder object, and compressing it by 1 mm/s by the autograph from this cylinder-like plastic matter was measured. The subsequent process produced the honeycomb mold filter of the quality of cordierite like the example 1. Although the crack was not generated in baking, for porosity, the average pore diameter was [ the coefficient of thermal expansion of the material property of 19 micrometers and the direction of extrusion ]  $0.4 \times 10^{-6}$ /degree C 53%. Since this had the too hard plasticity plastic matter, foaming resin is crushed by kneading, clay mixing, and the process of shaping, and it is considered that porosity fell.

[0041] (Example 3 of a comparison) The cylinder-like plastic matter was fabricated with the vacuum kneading machine like the example 7 except having made the addition of foaming resin into 0.3wt (s)%. It was 1.3MPa when the appearance Young's modulus was measured like the example 1. Although the subsequent process produced the honeycomb mold filter of the quality of cordierite like the example 1, it was crushed with a self-weight at the time of extrusion molding, and a good honeycomb was not obtained. For porosity, the average pore diameter was [ the coefficient of thermal expansion of 22 micrometers and the direction of extrusion of the material property of a baking object ]  $0.6 \times 10^{-6}$ /degree C 58%.

[0042] (Example 4 of a comparison) Other than having made the addition of foaming resin into 15wt (s)%, although kneaded by the kneader using the same raw material as an example 6, a plasticity plastic matter was not obtained and it was not able to fabricate.

[0043] (Example 5 of a comparison) By the same weight ratio, only amount of water decreased the same raw material as an example 9, foaming resin, a binder, etc., they were kneaded, and the cylinder-like plastic matter was fabricated with the vacuum kneading machine. It was 3.5MPa when the appearance Young's modulus was measured like the example 1. The subsequent process produced the honeycomb mold filter of the quality of Si joint SiC like the example 9. Although the crack was not generated in baking, for porosity, the average pore diameter was [ the coefficient of thermal expansion of the material property of 10 micrometers and the direction of extrusion ]  $4.3 \times 10^{-6}$ /degree C 48%. Since this had the too hard plasticity plastic matter, foaming resin is crushed by kneading, clay mixing, and the process of shaping, and it is considered that porosity fell.

[0044] (Example 6 of a comparison) As ostomy material, PET powder 10wt%, in the same ceramic raw material as an example 9, PMMA resin powder 10wt% was added, and surfactant 0.8wt% and water were added hydroxypropyl-methylcellulose 8wt%, it kneaded by the kneader, and the plasticity plastic matter was obtained in it. Next, the cylinder-like plastic matter was fabricated through this plasticity plastic matter to the vacuum kneading machine. It was 3.6MPa when the appearance Young's modulus was measured like the example 1. When the subsequent process was calcinated on the same baking conditions as an example 9 as well as an example 9, the crack went into the filter by baking and the perfect filter was not obtained. For porosity, the average pore diameter was [ the coefficient of thermal expansion of 13 micrometers and the direction of extrusion

of the material property of a baking object ]  $4.2 \times 10^{-6}$ /degree C 57%.

[0045]

[Table 1]

| No.   | セラミックス原料       | グラファイト<br>添加量(%) | PET樹脂粉末<br>添加量(%) | PMMA樹脂粉末<br>添加量(%) | 発泡樹脂<br>添加量(%) | 圧土ヤング率<br>(MPa) | 気孔率<br>(%) | 平均気孔径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 熱膨張係数<br>( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) | 焼成クラック<br>有無 |
|-------|----------------|------------------|-------------------|--------------------|----------------|-----------------|------------|----------------------------|--|--------------|
| 実施例1  | コ-テ-イライト化原料    | 10               | 0                 | 0                  | 2.5            | 2.3             | 68         | 35                         | 0.8  | 無し           |
| 実施例2  | コ-テ-イライト化原料    | 10               | 0                 | 0                  | 2.5            | 2.6             | 64         | 32                         | 0.7  | 無し           |
| 実施例3  | コ-テ-イライト化原料    | 10               | 0                 | 0                  | 2.5            | 2.9             | 62         | 30                         | 0.6  | 無し           |
| 実施例4  | コ-テ-イライト化原料    | 10               | 0                 | 0                  | 2.5            | 1.6             | 70         | 36                         | 0.9  | 無し           |
| 実施例5  | コ-テ-イライト化原料    | 10               | 0                 | 0                  | 5.0            | 2.4             | 75         | 40                         | 1.0  | 無し           |
| 実施例6  | コ-テ-イライト化原料    | 0                | 0                 | 0                  | 10.0           | 2.0             | 81         | 42                         | 1.1  | 無し           |
| 実施例7  | コ-テ-イライト化原料    | 15               | 5                 | 5                  | 0.5            | 2.8             | 60         | 23                         | 0.6  | 無し           |
| 実施例8  | コ-テ-イライト化原料    | 10               | 5                 | 5                  | 1.0            | 2.7             | 62         | 25                         | 0.6  | 無し           |
| 実施例9  | SiC:80%+Si:20% | 0                | 0                 | 0                  | 2.0            | 2.2             | 58         | 15                         | 4.2  | 無し           |
| 実施例10 | SiC            | 0                | 0                 | 0                  | 2.0            | 2.1             | 59         | 10                         | 4.5  | 無し           |
| 比較例1  | コ-テ-イライト化原料    | 25               | 15                | 20                 | 0              | 3.3             | 67         | 20                         | 1.0  | 有り           |
| 比較例2  | コ-テ-イライト化原料    | 10               | 0                 | 0                  | 2.5            | 3.2             | 53         | 19                         | 0.4  | 無し           |
| 比較例3  | コ-テ-イライト化原料    | 15               | 5                 | 5                  | 0.3            | 1.3             | 58         | 22                         | 0.6  | *1           |
| 比較例4  | コ-テ-イライト化原料    | 0                | 0                 | 0                  | 15             | -               | -          | -                          | -  | *2           |
| 比較例5  | SiC:80%+Si:20% | 0                | 0                 | 0                  | 2.0            | 3.5             | 48         | 10                         | 4.3  | 無し           |
| 比較例6  | SiC:80%+Si:20% | 0                | 10                | 10                 | 0              | 3.6             | 57         | 13                         | 4.2  | 有り           |

\*1 ハニカム成形時、自重により潰れ、良好なハニカムが得られなかった。

\*2 混練で坏土にならず成形不可能

[0046] In addition, the average pore diameter of the honeycomb mold filter obtained in the above-mentioned example and the example of a comparison, porosity, and the appearance Young's modulus of a plasticity plastic matter were measured by the approach shown below.

[0047] (1) The average pore diameter was measured by the mercury pressure close type porosimeter by the average pore diameter microphone ROMERI tex company.

[0048] (2) When cordierite was used as a porosity ceramic raw material, the true specific gravity was made into 2.52 g/cm<sup>3</sup>, and porosity was calculated from total pore volume. When SiC and Si were used as a ceramic raw material, the true specific gravity was made into 3.11 g/cm<sup>3</sup>, and porosity was calculated from total pore volume. When SiC was used as a ceramic raw material, the true specific gravity was made into 3.20 g/cm<sup>3</sup>, and porosity was calculated from total pore volume.

[0049] (3) As shown in drawing 1, appearance Young's modulus appearance Young's modulus graph-ized relation of the load over the variation rate measured by the autograph, drew the tangent from the zero, saw the inclination, and made it Young's modulus.

[0050]

[Effect of the Invention] The remarkable effectiveness that the ceramic structure with high porosity can be obtained is done so, without using inflammable powder so much according to the manufacture approach of this invention, as explained above.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph for which it asked from the relation of the load over the variation rate measured by the autograph and which sees and shows the straight line of Young's modulus.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

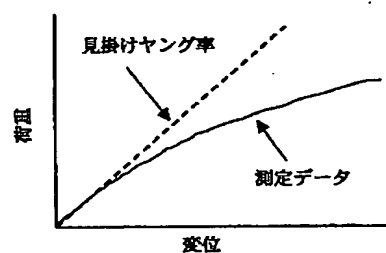
---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]

可塑性粘土見掛けヤング率の測定



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-326879  
(P2002-326879A)

(43) 公開日 平成14年11月12日 (2002. 11. 12)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テマコード* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| C 0 4 B 38/06             |      | C 0 4 B 38/06 | B 4 D 0 1 9 |
| B 0 1 D 39/20             |      | B 0 1 D 39/20 | D 4 G 0 5 4 |
| B 2 8 B 3/26              |      | B 2 8 B 3/26  | A           |

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 7 頁)

|              |                            |          |   |
|--------------|----------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号    | 特願2002-12774 (P2002-12774) | (71) 出願人 | 000004064<br>日本碍子株式会社<br>愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号 |
| (22) 出願日     | 平成14年 1 月22日 (2002. 1. 22) | (72) 発明者 | 野口 康<br>愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号 日<br>本碍子株式会社内    |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2001-57111 (P2001-57111) | (72) 発明者 | 西 英明<br>愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号 日<br>本碍子株式会社内    |
| (32) 優先日     | 平成13年 3 月 1 日 (2001. 3. 1) | (74) 代理人 | 100088616<br>弁理士 渡邊 一平                        |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)                   |          |   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス構造体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 可燃性粉末を多量に使用することなく、気孔率の高いセラミックス構造体を得ることができる多孔質のセラミックス構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 セラミックス原料、発泡済みの発泡樹脂、及び要すれば成形助剤を混合した後成形して成形体を得、次いで得られた成形体を焼成することにより、多孔質のセラミックス構造体を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミックス原料、発泡済みの発泡樹脂、及び要すれば成形助剤を混合した後成形して成形体を得、次いで得られた成形体を焼成することにより、多孔質のセラミックス構造体を得ることを特徴とするセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 2】 セラミックス原料、発泡済みの発泡樹脂、及び可塑剤を混合して可塑性坯土とし、次いでこの可塑性坯土を押出成形して成形体を得、次いで得られた成形体を焼成することにより、多孔質のセラミックス構造体を得ることを特徴とするセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 3】 セラミックス構造体がハニカム型構造体である請求項 2 記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 4】 セラミックス構造体が、排ガス流入側端面と排ガス流出側端面に開口する複数の貫通孔を有し、該複数の貫通孔を両端面部で互い違いに封止してなるハニカム型のフィルターである請求項 2 又は 3 記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 5】 セラミックス構造体が、コーディエライト、炭化ケイ素 (SiC)、及び／又は炭化ケイ素 (SiC) と金属シリコン (Si) を主成分として構成されている請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 6】 可塑性坯土を真空土練機で 25 mm φ × 30 mm (長さ) の中実円柱体に成形し、それを 1 mm / s で圧縮した場合の見掛けヤング率が、1.5 MPa 以上、3.0 MPa 以下である請求項 2～5 のいずれか 1 項に記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 7】 可塑性坯土を、上から下へ縦方向に押出し成形する請求項 2～6 のいずれか 1 項に記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 8】 発泡樹脂の添加量が 0.5～10 wt % である請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 9】 発泡樹脂の添加量が 1～5 wt % である請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 10】 発泡樹脂の平均径が 2～200 μm である請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 11】 発泡樹脂の殻壁厚さが 0.01～1.0 μm である請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のセラミックス構造体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔質のセラミックス構造体の製造方法、特に、セラミックス原料に発泡済みの発泡樹脂を混合することにより、可燃性粉末を多量に用いることなく、気孔率の高いセラミックス構造

体を得ることができるセラミックス構造体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、カーボン、小麦粉、樹脂等の可燃性粉末をセラミックス原料と混合した後成形し、次いで得られた成形体を焼成することにより、可燃性粉末を焼き飛ばして、多孔質のセラミックス構造体を製造する方法が知られている。しかしながら、この製造方法によれば、可燃性粉末をセラミックス原料に多量に混合した場合、焼成時において、セラミックス構造体にクラックが発生するという問題があった。

【0003】 また、特開平 9-77573 号公報には、100℃以下で発泡する有機発泡剤を用いた多孔質のコーディエライトハニカム構造体の製造方法が記載されている。しかしながら、この方法では、有機発泡剤を発泡させるために、加熱する必要がある、また、有機発泡剤の発泡時に成形体に変形したり、押出成形できるような粘度の高い坯土を用いる場合には、気孔が形成できない等の問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明は上記した従来の問題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、可燃性粉末を多量に使用することなく、気孔率の高いセラミックス構造体を得ることができる多孔質のセラミックス構造体の製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明によれば、セラミックス原料、発泡済みの発泡樹脂、及び要すれば成形助剤を混合した後成形して成形体を得、次いで得られた成形体を焼成することにより、多孔質のセラミックス構造体を得ることを特徴とするセラミックス構造体の製造方法が提供される。

【0006】 また、本発明によれば、セラミックス原料、発泡済みの発泡樹脂、及び可塑剤を混合して可塑性坯土とし、次いでこの可塑性坯土を押出成形して成形体を得、次いで得られた成形体を焼成することにより、多孔質のセラミックス構造体を得ることを特徴とするセラミックス構造体の製造方法が提供される。

【0007】 本発明においては、得られるセラミックス構造体はハニカム型構造体であることが好ましく、特に、セラミックス構造体として、排ガス流入側端面と排ガス流出側端面に開口する複数の貫通孔を有し、該複数の貫通孔を両端面部で互い違いに封止してなるハニカム型のフィルターとすることができる。

【0008】 また、セラミックス構造体が、コーディエライト、炭化ケイ素 (SiC)、及び／又は炭化ケイ素 (SiC) と金属シリコン (Si) を主成分として構成されていることが望ましい。

【0009】 本発明においては、可塑性坯土の硬さと

して、その可塑性坯土を真空土練機で25mmφ×30mm（長さ）の中実円柱体に成形し、それを1mm/sで圧縮した場合の見掛けヤング率が、3.0MPa以下となるように形成することが、発泡樹脂が潰れず気孔を所望に形成することができて好ましい。1.5MPa未満であると、成形時に自重による変形が大きくなり、良好な成形体を得ることができない。また、本発明では、大径品を得ようとする場合には、可塑性坯土を、上から下へ縦方向に押し出し成形することが、好ましい。

【0010】 本発明では、発泡樹脂の添加量が0.5～10wt%であることが好ましく、1～5wt%が更に好ましい。また、発泡樹脂の平均径としては2～200μmであることが好ましく、発泡樹脂の殻壁厚さは0.01～1.0μmであることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】 上記したように、本発明は、セラミックス原料に発泡済みの発泡樹脂を混合し、成形して得た成形体を焼成することにより、多孔質のセラミックス構造体を得ることを基本的な特徴とするものである。本発明では、従来のようにセラミックス原料に発泡剤を混合するのではなく、発泡済みの発泡樹脂を混合しているため、成形体の変形がなく、多量の可燃性粉末を使用せずとも、押出成形して構造体に所定の気孔を形成することができる。

【0012】 以下、本発明をその実施の形態に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施の形態に限定されるものではない。本発明においては、セラミックス原料に発泡済みの発泡樹脂を混合する。すなわち、従来公知の発泡剤ではなく、既に発泡して（膨張して）内部に気泡を有する発泡樹脂をセラミックス原料に混合するものである。

【0013】 本発明では、セラミックス原料に発泡済みの発泡樹脂を混合して形成される混合物の硬さ、特に可塑性坯土の硬さが所定以上に大きい場合には、混合物（可塑性坯土）の混練時、土練時及び押出などの成形時に、発泡樹脂が潰れて気孔が形成できなくなる。そこで、本発明では、可塑性坯土の硬さとして、その可塑性坯土を真空土練機で25mmφ×30mm（長さ）の中実円柱体に成形し、それを1mm/sで圧縮した場合の見掛けヤング率が、3.0MPa以下となるように形成することが好ましく、2.5MPa以下となるように形成することがさらに好ましい。見掛けヤング率が3.0MPaより大きい場合、すなわち可塑性坯土が所定以上に硬い場合には、混練、土練、及び／又は成形時に坯土にかかる圧力が大きくなり、発泡樹脂がつぶれ、気孔を形成できなくなる。

【0014】 また、見掛けヤング率が1.5MPaより小さい場合、すなわち可塑性坯土が所定より軟らかい場合には、成形体の保形成が十分でなく、自重により、変形してしまう。

【0015】 本発明において、発泡樹脂の添加量は混合物全体（または可塑性坯土）の0.5～10wt%であることが好ましく、1～5wt%が更に好ましい。発泡樹脂の添加量が0.5wt%未満の場合には、造孔効果が十分でなく、発泡樹脂が圧力でつぶれないために、可塑性坯土の見掛けヤング率を3.0MPa以下にした場合に、保形性が十分でなく、ハニカム成形体を押し出した場合、自重により変形してしまう。発泡樹脂の添加量が10wt%より多い場合には、坯土とならず成形できない。本発明のように、発泡樹脂を0.5wt%以上添加した場合には、発泡樹脂により成形体が軽くなり、坯土の見掛けヤング率を3.0MPa以下にしても、自重による変形を抑えられる。

【0016】 また、本発明に用いる発泡樹脂の平均径は、2～200μmの範囲が好ましく、10～100μmが更に好ましい。発泡樹脂の平均径が2μmより小さい場合、セラミックス原料間の空隙に発泡樹脂が入り込んでしまい、セラミックス構造体における気孔形成の効果が小さくなるからである。また、発泡樹脂の平均径が200μmより大きい場合は、発泡樹脂の強度が弱くなり、混練、土練、及び／又は成形時に発泡樹脂がつぶれやすく、気孔形成の効果が小さくなってしまう。

【0017】 発泡樹脂の殻壁厚さとしては0.01～1.0μmであることが好ましく、0.1～0.5μmであることがさらに好ましい。発泡樹脂の殻壁厚さが0.01μm未満であると発泡樹脂がつぶれやすく、気孔形成の効果が小さくなってしまう。一方、発泡樹脂の殻壁厚さが1.0μmより大きい場合は、樹脂重量が大きくなるため、成形体を焼成する際にクラックが発生しやすいという問題がある。

【0018】 本発明において用いる発泡樹脂の材質、即ち発泡樹脂の殻壁の材質としては、混練、土練、及び／又は成形時の圧力でつぶれないために、柔軟性のあるものが好ましく、例えば、塩化ビニリデン、アクリルニトリル等の共重合物が好ましい。

【0019】 なお、混合物（可塑性坯土）には、発泡樹脂以外に、造孔材として、グラファイト、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）などの樹脂粉末等や、メチルセルロースなどの成形助剤（バインダー）を加えることができるが、焼成時のクラックの発生を抑えるために、樹脂、バインダー等の有機物の添加量は、合計で20wt%以下にすることが好ましい。

【0020】 本発明で得られるセラミックス構造体としては、排ガス流入側端面と排ガス排出側端面に開口する複数の貫通孔を、両端面部で互い違いに目封じした構造を有するハニカム型の構造体とすると、排ガスフィルターとして好適に用いることができる。ハニカム型フィルターの形状について特に制限はなく、例えば、端面の形状が真円又は楕円の円柱、端面の形状が三角、四角等



の多角形である角柱、これらの円柱、角柱の側面がくの字に湾曲した形状等いずれでもよい。また、貫通孔の形状についても特に制限はなく、例えば、断面形状が四角、八角等の多角形、真円、楕円等いずれでもよい。フィルターのセル密度としては、排ガスの圧力損失の点から、200セル/ $\text{in}^2$ 以上が好ましく、250~400セル/ $\text{in}^2$ の範囲がさらに好ましい。

【0021】 セラミックス構造体の主成分としては、特に限定されず、セラミックス質であればいずれの種類も使用することができるが、コーディエライト、炭化ケイ素(SiC)、及び/又は炭化ケイ素(SiC)と金属シリコン(Si)を主成分とすることが好ましい。コーディエライトとしては、配向、無配向、 $\alpha$ 結晶質、 $\beta$ 結晶質等のいずれでもよい。炭化ケイ素としては、 $\alpha$ 結晶質、 $\beta$ 結晶質等のいずれでもよい。

【0022】 また、ムライト、ジルコン、チタン酸アルミニウム、クレーボンド炭化ケイ素、ジルコニア、スピネル、インディアライト、サフィリン、コランダム、チタニア等の他の成分を含有するものであってもよい。

【0023】 本発明においては、上記したセラミックス原料に対して、発泡樹脂を混合し成形する。成形方法は、公知の何れの方法でもよいが、より効率的に生産し、発泡樹脂の効果を上げるために、バインダー、発泡樹脂、可塑剤、及び水を投入後、混練し、可塑性坯土を形成することが好ましい。次いで、可塑性坯土を用いて成形するが、成形は、押出成形法、射出成形法、プレス成形法、セラミックス原料を円柱状に成形後貫通孔を形成する方法等で行うことができ、中でも、連続成形が容易であるとともに、例えばコーディエライト結晶を配向させて低熱膨張性にできる点で押出成形法で行うことが好ましい。押出成形法としては、成形後の変形を抑えるため、上から下へ縦方向に押出す縦押し成形が好ましい。被成形品が小径品の場合には、横方向に押し出す横押し成形が可能であるが、被成形品が大径品の場合には、成形後の変形を抑止するため、上から下へ縦方向に押し出す縦押し成形が好ましい。

【0024】 次いで、生成形体の乾燥は、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等を行うことができ、中でも、全体を迅速かつ均一に乾燥することができる点で、熱風乾燥とマイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み合わせた乾燥工程で行うことが好ましい。

【0025】 最後に、乾燥成形体の焼成は、乾燥成形体の大きさにもよるが、通常、セラミックス原料がコーディエライトを主成分とする場合には、大気雰囲気下、1410~1440℃の温度で焼成することが好ましい。また、セラミックス原料がSiCを主成分とする場合には、SiCの酸化を防止するために $\text{N}_2$ 、Ar等の非酸化性雰囲気下で焼成を行う。焼成温度としては、SiCを窒化珪素等で結合する場合には、窒化珪素粉末が

軟化する温度であり、1550~2000℃の温度で焼成することが好ましい。再結晶法でSiC粒子同士を結合する場合には、少なくとも1800℃以上の温度で焼成することが必要である。さらに、セラミックス原料がSiCとSiを主成分とする場合には、 $\text{N}_2$ 、Ar等の非酸化性雰囲気下、1400~1800℃の温度で焼成することが好ましい。なお、乾燥工程と焼成工程を連続して行ってもよい。

【0026】

10 【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0027】 (実施例1) タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、及びシリカからなるコーディエライト化原料を、コーディエライト組成になるように秤量し、発泡済みの平均径50 $\mu\text{m}$ 、殻壁厚さ0.2 $\mu\text{m}$ のアクリルニトリルの共重合発泡樹脂2.5wt%、グラファイト粉末10wt%、メチルセルロース5wt%、界面活性剤0.5wt%、及び水を加えて、ニーダーにて混練し、可塑性坯土を得た。これを真空土練機に通してシリンダー状坯土を成形した。このシリンダー状坯土から、25mm $\phi$ ×30mm(長さ)の中実円柱体をくりぬき、それをオートグラフ(島津製作所製)で1mm/sで圧縮した場合の見掛けヤング率を測定したところ、2.3MPaであった。

【0028】 次いで、真空土練機にて成形したシリンダー状坯土をラム式押出成形機にて、外径 $\phi$ 300mm、隔壁厚さ300 $\mu\text{m}$ 、セル数300/ $\text{in}^2$ のハニカムを上から下へ縦方向に押出成形した。次に、得られた成形体を乾燥し、長さ350mmに切断し、両端面部をコーディエライト化原料のペーストで千鳥格子状に、互い違いに封止した。これを、単独窯燃焼炉にて、150時間のスケジュール、最高温度1420℃で焼成した。その結果、焼成でクラックが発生することなく、良好なコーディエライト質焼成体のハニカム型フィルターが得られた。焼成体の材料特性は、気孔率が68%、平均気孔径が35 $\mu\text{m}$ 、押出し方向の熱膨張係数が0.8×10<sup>-6</sup>/℃であった。上記の結果を表1に示す。

【0029】 (実施例2~4) 実施例1と同様にして可塑性坯土を作成し、その見掛けヤング率が表1のように変わったシリンダー状坯土を作成した。これを実施例1と同様にしてハニカムに押出成形、焼成して焼成体を得た。得られた焼成体の気孔率、平均気孔径及び熱膨張係数を表1に示す。

【0030】 (実施例5) 発泡樹脂の添加量を5.0wt%とした以外は、実施例1と同様にして可塑性坯土を作成し、その見掛けヤング率が表1のように変わったシリンダー状坯土を作成した。これを実施例1と同様にしてハニカムに押出成形、焼成して焼成体を得た。得られた焼成体の気孔率、平均気孔径及び熱膨張係数を表1に示す。

【0031】(実施例6) グラファイト粉末添加量を0 wt %とし、発泡樹脂の添加量を10.0 wt %とした以外は、実施例1と同様にして可塑性坯土を作成し、その見掛けヤング率が表1のように変わったシリンダー状坯土を作成した。これを実施例1と同様にしてハニカムに押出成形、焼成して焼成体を得た。得られた焼成体の気孔率、平均気孔径及び熱膨張係数を表1に示す。

【0032】(実施例7) グラファイト粉末添加量を1.5 wt %、発泡樹脂の添加量を0.5 wt %とし、さらにPET樹脂粉末を5 wt %、PMMA樹脂粉末を5 wt %添加した以外は、実施例1と同様にして可塑性坯土を作成し、その見掛けヤング率が表1のように変わったシリンダー状坯土を作成した。これを実施例1と同様にしてハニカムに押出成形、焼成して焼成体を得た。得られた焼成体の気孔率、平均気孔径及び熱膨張係数を表1に示す。

【0033】(実施例8) 発泡樹脂の添加量を1.0 wt %とし、さらにPET樹脂粉末を5 wt %、PMMA樹脂粉末を5 wt %添加した以外は、実施例1と同様にして可塑性坯土を作成し、その見掛けヤング率が表1のように変わったシリンダー状坯土を作成した。これを実施例1と同様にしてハニカムに押出成形、焼成して焼成体を得た。得られた焼成体の気孔率、平均気孔径及び熱膨張係数を表1に示す。

【0034】(実施例9) SiC粉末80 wt %とSi粉末20 wt %をセラミックス原料とし、これにヒドロキシプロピルメチルセルロース8.0 wt %、界面活性剤0.5 wt %、発泡済みの平均径50  $\mu\text{m}$ 、殻壁厚さ0.2  $\mu\text{m}$ のアクリルニトリルの共重合発泡樹脂2.0 wt %と水を加えてニーダーにて混練し、可塑性坯土を得た。これを真空土練機に通してシリンダー状坯土を成形した。このシリンダー状坯土から、25 mm  $\phi$   $\times$  30 mm (長さ)の中実円柱体をくりぬき、それをオートグラフで1 mm/sで圧縮した場合の見掛けヤング率を測定したところ、2.2 MPaであった。

【0035】次いで、真空土練機にて成形したシリンダー状坯土をラム式押出成形機にて、 $\square$ 60 mm (断面が60 mm  $\times$  60 mm)、隔壁厚さ300  $\mu\text{m}$ 、セル数300/in<sup>2</sup>のハニカムを横方向に押出成形した。次に、得られた成形体を乾燥し、長さ200 mmに切断し、SiC粉末80 wt %とSi粉末20 wt %のペーストで千鳥格子状に、互い違いに封止した。これを、雰囲気炉にて、400℃まで酸化雰囲気、400℃以上はアルゴン雰囲気、50時間のスケジュール、最高温度1450℃で焼成した。その結果、焼成でクラックが発生することなく、良好なSi結合SiC質のハニカム型フィルターが得られた。焼成体の材料特性は、気孔率が58%、平均気孔径が15  $\mu\text{m}$ 、押し出し方向の熱膨張係数が $4.2 \times 10^{-6}$  /℃であった。

【0036】(実施例10) 平均径10  $\mu\text{m}$ のSiC粉

末80 wt %と平均径1  $\mu\text{m}$ のSiC粉末20 wt %をセラミックス原料とし、これにヒドロキシプロピルメチルセルロース8.0 wt %、界面活性剤0.5 wt %、発泡済みの平均径50  $\mu\text{m}$ 、殻壁厚さ0.2  $\mu\text{m}$ のアクリルニトリルの共重合発泡樹脂2.0 wt %と水を加えてニーダーにて混練し、可塑性坯土を得た。これを真空土練機に通してシリンダー状坯土を成形した。このシリンダー状坯土から、25 mm  $\phi$   $\times$  30 mm (長さ)の中実円柱体をくりぬき、それをオートグラフで1 mm/sで圧縮した場合の見掛けヤング率を測定したところ、2.1 MPaであった。

【0037】次いで、真空土練機にて成形したシリンダー状坯土をラム式押出成形機にて、 $\square$ 40 mm (断面が40 mm  $\times$  40 mm)、隔壁厚さ300  $\mu\text{m}$ 、セル数300/in<sup>2</sup>のハニカムを横方向に押出成形した。次に、得られた成形体を乾燥し、長さ200 mmに切断し、SiC粉末のペーストで千鳥格子状に、互い違いに封止した。これを、雰囲気炉にて、400℃まで酸化雰囲気、400℃以上はアルゴン雰囲気、50時間のスケジュール、最高温度2200℃で焼成した。その結果、焼成でクラックが発生することなく、良好なSiC質のハニカム型フィルターが得られた。焼成体の材料特性は、気孔率が59%、平均気孔径が10  $\mu\text{m}$ 、押し出し方向の熱膨張係数が $4.5 \times 10^{-6}$  /℃であった。

【0038】(比較例1) 実施例1と同様のコーディエライト化原料に、造孔材として、グラファイト粉末25 wt %、PET樹脂粉末15 wt %、PMMA樹脂粉末20 wt %を加え、メチルセルロース7 wt %、界面活性剤0.7 wt %、及び水を加え、ニーダーにて混練し、可塑性坯土を得た。その後の工程は、実施例1と同様にしてコーディエライト質のハニカム型フィルターを作製した。

【0039】実施例1と同様の焼成条件で焼成したところ、焼成にて、フィルターにクラックが入り、完全なフィルターは得られなかった。焼成体の材料特性は、気孔率が67%、平均気孔径が20  $\mu\text{m}$ 、押し出し方向の熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}$  /℃であった。

【0040】(比較例2) 実施例1と同じ原料、発泡樹脂、バインダー等を同じ重量比で、水量のみ減少させて混練し、真空土練機でシリンダー状坯土を成形した。このシリンダー状坯土から、25 mm  $\phi$   $\times$  30 mm (長さ)の中実円柱体をくりぬき、それをオートグラフで1 mm/sで圧縮した場合の見掛けヤング率を測定したところ、3.2 MPaであった。その後の工程は、実施例1と同様にしてコーディエライト質のハニカム型フィルターを作製した。焼成でクラックは発生しなかったが、材料特性は、気孔率が53%、平均気孔径が19  $\mu\text{m}$ 、押し出し方向の熱膨張係数が $0.4 \times 10^{-6}$  /℃であった。これは、可塑性坯土が硬すぎたために、混練、土練、成形の工程で発泡樹脂が潰れ、気孔率が下がったと

考えられる。

【0041】（比較例3）発泡樹脂の添加量を0.3wt%とした以外は実施例7と同様にして、真空土練機でシリンダー状坏土を成形した。実施例1と同様にしてその見掛けヤング率を測定したところ、1.3MPaであった。その後の工程は、実施例1と同様にしてコーディエライト質のハニカム型フィルターを作製したが、押出成形時に自重により潰れて、良好なハニカムが得られなかった。焼成体の材料特性は、気孔率が58%、平均気孔径が22 $\mu$ m、押出し方向の熱膨張係数が0.6 $\times 10^{-6}$ /°Cであった。

【0042】（比較例4）発泡樹脂の添加量を15wt%とした以外は実施例6と同様の原料を用いて、ニーダーで混練したが、可塑性坏土が得られず、成形不可能であった。

【0043】（比較例5）実施例9と同じ原料、発泡樹脂、バインダー等を同じ重量比で、水量のみ減少させて混練し、真空土練機でシリンダー状坏土を成形した。実施例1と同様にしてその見掛けヤング率を測定したところ、3.5MPaであった。その後の工程は、実施例9と同様にしてSi結合SiC質のハニカム型フィルターを作製した。焼成でクラックは発生しなかったが、材料特性は、気孔率が48%、平均気孔径が10 $\mu$ m、押出し方向の熱膨張係数が4.3 $\times 10^{-6}$ /°Cであった。これは、可塑性坏土が硬すぎたために、混練、土練、成形の工程で発泡樹脂が潰れ、気孔率が下がったと考えられる。

【0044】（比較例6）実施例9と同じセラミックス原料に、造孔材として、PET樹脂粉末10wt%、PMMA樹脂粉末10wt%を加え、ヒドロキシプロピルメチルセルロース8wt%、界面活性剤0.8wt%、及び水を加え、ニーダーにて混練し、可塑性坏土を得た。次に、この可塑性坏土を真空土練機に通してシリンダー状坏土を成形した。実施例1と同様にしてその見掛けヤング率を測定したところ、3.6MPaであった。その後の工程は実施例9と同様にし、実施例9と同様の焼成条件で焼成したところ、焼成にて、フィルターにクラックが入り、完全なフィルターは得られなかった。焼成体の材料特性は、気孔率が57%、平均気孔径が13 $\mu$ m、押出し方向の熱膨張係数が4.2 $\times 10^{-6}$ /°Cであった。

【0045】

【表1】

10

| No.   | セラミックス原料       | グラファイト添加量(%) | PET樹脂粉末添加量(%) | PMMA樹脂粉末添加量(%) | 発泡樹脂添加量(%) | 坏土ヤング率(MPa) | 気孔率(%) | 平均気孔径( $\mu$ m) | 熱膨張係数( $\times 10^{-6}$ /°C) | 焼成クラック有無 |
|-------|----------------|--------------|---------------|----------------|------------|-------------|--------|-----------------|------------------------------|----------|
| 実施例1  | コーディエライト化原料    | 10           | 0             | 0              | 2.5        | 2.3         | 68     | 35              | 0.8                          | 無し       |
| 実施例2  | コーディエライト化原料    | 10           | 0             | 0              | 2.5        | 2.6         | 64     | 32              | 0.7                          | 無し       |
| 実施例3  | コーディエライト化原料    | 10           | 0             | 0              | 2.5        | 2.8         | 62     | 30              | 0.6                          | 無し       |
| 実施例4  | コーディエライト化原料    | 10           | 0             | 0              | 2.5        | 1.8         | 70     | 36              | 0.9                          | 無し       |
| 実施例5  | コーディエライト化原料    | 10           | 0             | 0              | 5.0        | 2.4         | 75     | 40              | 1.0                          | 無し       |
| 実施例6  | コーディエライト化原料    | 0            | 0             | 0              | 10.0       | 2.0         | 81     | 42              | 1.1                          | 無し       |
| 実施例7  | コーディエライト化原料    | 15           | 5             | 5              | 0.5        | 2.8         | 60     | 23              | 0.6                          | 無し       |
| 実施例8  | コーディエライト化原料    | 10           | 5             | 5              | 1.0        | 2.7         | 62     | 25              | 0.6                          | 無し       |
| 実施例9  | SiC:80%+Si:20% | 0            | 0             | 0              | 2.0        | 2.2         | 58     | 15              | 4.2                          | 無し       |
| 実施例10 | SiC            | 0            | 0             | 0              | 2.0        | 2.1         | 59     | 10              | 4.5                          | 無し       |
| 比較例1  | コーディエライト化原料    | 25           | 15            | 20             | 0          | 3.3         | 67     | 20              | 1.0                          | 有り       |
| 比較例2  | コーディエライト化原料    | 10           | 0             | 0              | 2.5        | 3.2         | 53     | 19              | 0.4                          | 無し       |
| 比較例3  | コーディエライト化原料    | 15           | 5             | 5              | 0.3        | 1.3         | 58     | 22              | 0.6                          | *1       |
| 比較例4  | コーディエライト化原料    | 0            | 0             | 0              | 15         | -           | -      | -               | -                            | *2       |
| 比較例5  | SiC:80%+Si:20% | 0            | 0             | 0              | 2.0        | 3.5         | 48     | 10              | 4.3                          | 無し       |
| 比較例6  | SiC:80%+Si:20% | 0            | 10            | 10             | 0          | 3.6         | 57     | 13              | 4.2                          | 有り       |

\*1 ハニカム成形時、自重により潰れ、良好なハニカムが得られなかった。

\*2 混練で坏土にならず成形不可能

【0046】 なお、上記実施例及び比較例で得られたハニカム型フィルターの平均気孔径、気孔率及び可塑性坏土の見掛けヤング率は、以下に示す方法で測定した。

【0047】（1）平均気孔径

マイクロメリディックス社製の水銀圧入式ポロシメーターで平均気孔径を測定した。

## 【0048】(2) 気孔率

セラミックス原料としてコーディエライトを用いた場合には、その真比重を $2.52 \text{ g/cm}^3$ とし、全細孔容積から、気孔率を計算した。セラミックス原料としてSiCとSiを用いる場合には、その真比重を $3.11 \text{ g/cm}^3$ とし、全細孔容積から、気孔率を計算した。セラミックス原料としてSiCを用いる場合には、その真比重を $3.20 \text{ g/cm}^3$ とし、全細孔容積から、気孔率を計算した。

## 【0049】(3) 見掛けヤング率

見掛けヤング率は、図1に示すように、オートグラフで\*

\* 測定した変位に対する荷重の関係をグラフ化し、原点から接線を引き、その傾きを見掛けヤング率とした。

## 【0050】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の製造方法によれば、可燃性粉末を多量に使用することなく、気孔率の高いセラミックス構造体を得ることができるという顕著な効果を奏する。

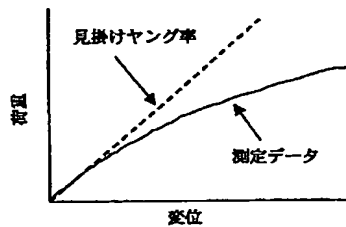
## 【図面の簡単な説明】

【図1】 オートグラフで測定した変位に対する荷重の

10 関係から求めた見掛けヤング率の直線を示すグラフである。

【図1】

## 可塑性坯土見掛けヤング率の測定



フロントページの続き

(72)発明者 末信 宏之  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内

Fターム(参考) 4D019 AA01 BA05 BB06 CA01 CB06  
4G054 AA05 AB09 BD19